Münster.1933.№ 34

Phil. Diss.

Aktivierung von Wismutsulfid durch Zusätze

Ein Beitrag zur physikalischen Chemie der Lenardphosphore

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Hermann Pardun

aus Münster

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i. W.

1933

Referent: Geh. Reg. Rat Prof. Dr. R. Schenck

Dekan: Prof. Dr. M. Wackernagel

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1932

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547410_0135

Einleitung.

Zur Abfassung der vorliegenden Arbeit führten folgende Gedankengänge:

R. Schenck hatte früher gezeigt,[1]) daß Schwermetalle Sauerstoff gegenüber eine viel größere Aktivität zeigen, wenn Mischkristalle ihrer Oxyde oder Verbindungen mit einem Verteilungsmittel wie Erdalkali- oder Erdmetalloxyden der Oxydation unterworfen werden.

Zahlenmäßig war das daran zu erkennen, daß bei Gleichgewichtsreaktionen der Art

$$Me + CO_2 \rightleftharpoons MeO + CO$$

in Systemen mit Zusätzen das Verhältnis $\frac{v\,CO_2}{v\,CO}$ einen bedeutend niedrigeren Wert hatte, als in den reinen. Mischkristall- oder Verbindungsbildung waren die Ursache diese eigentümlichen Veränderungen.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob in Systemen, in denen nicht Sauerstoff, sondern Schwefel zwischen Bodenkörper und Gasphase ausgetauscht wird, ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Von besonderem Interesse ist das Studium dieser Systeme dadurch geworden, daß die Hoffnung besteht, durch ihre Kenntnis neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Wirkungsweise von Sulfidphosphoren zu erschließen. Denn in ihnen liegen solche Systeme vor:

In einer Grundmasse von Calcium-, Strontium- oder Bariumsulfid ist ein Schwermetall in äußerst feiner Verteilung eingebettet. Seine Anwesenheit bedingt die für die Phosphore cha-

---

[1]) R. Schenck und H. Wesselkock, Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie 184, (1929), 39.

rakteristischen Leuchterscheinungen. Nach der Ansicht von R. Schenck[2]) liegen keine Bedenken vor, in den Sulfidphosphoren Komplexverbindungen zwischen Schwermetall- und Erdalkalisulfid anzunehmen, in denen sich die für das Zustandekommen der Leuchterscheinungen wesentlichen Elektronenumgruppierungen vollziehen.

Um die Existenz dieser Verbindungen nachzuweisen, bedient man sich zweckmäßig des auch in anderen Systemen bewährten Verfahrens der isothermen, fraktionierten Reduktion.

Setzen wir bei höherer Temperatur ein Schwermetallsulfid der Einwirkung einer bestimmten Wasserstoffmenge aus, so kommt es nach der Gleichung:

$$MeS + H_2 \rightleftharpoons Me + H_2S$$

zu einer Gleichgewichtseinstellung. Für die Gleichgewichtskonstante gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_p = \frac{P_{Me} \cdot P_{H_2S}}{P_{MeS} \cdot P_{H_2}}$$

$\frac{P_{M_2}}{P_{MeS}}$ kann als konstant angesehen werden. Also $Kp = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$

Oder, da die Pertialdrucke den gasanalytisch gemessenen Partialvolumina proportional sind:

$$K = \frac{v\,H_2S}{v\,H_2}$$

Versetzen wir nun dieses Schwermetallsulfid mit geeigneten Zuschlägen und reduzieren wieder, so zeigt sich eine Aktivierung in der Verkleinerung des K Wertes. Ob diese auf Mischkristall- oder Verbindungsbildung zurückzuführen ist, kann dann aus der Form der Kurve des isothermen Abbaus ersehen werden.

Es ist einleuchtend, daß solche Gleichgewichtsuntersuchungen nicht an den Phosphoren selbst gemacht werden können, da wegen der geringen Konzentration der Schwermetallkomponente in der Grundmasse die experimentellen Schwierigkeiten die Genauigkeit des Verfahrens stark beeinträchtigen würden.

---

[2]) R. Schenck, Zeitschr. f. wiss. Photographie 29, (1930) 220 ff.

Deswegen wurden nur Systeme untersucht, in denen das Verhältnis von Schwermetall zur Grundmasse etwa so war, wie es bei den Schenck'schen Arbeiten über Aktivierung von Metallen gegenüber Sauerstoff zugrundelag.

Die Auswahl unter den Erdalkalisulfidphosphoren ist sehr groß. Es wurden in der vorliegenden Arbeit jedoch nur Präparate dem isothermen Abbau unterworfen, die dem durch Wismut aktivierten **Calcium- Strontium- und Bariumsulfidphosphor** entsprechen. Vor allem deshalb, weil das Wismut bei der gewählten Versuchstemperatur einen gut meßbaren Schwefeldampfdruck hat und auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung genügend groß ist.

Methodik und Versuchsanordnung.

Die Methode zur Bestimmung der Reaktionsisothermen in diesen Systemen stimmt mit der in früheren Schenck'schen Arbeiten angegebenen völlig überein. Das Sulfid bezw. das Sulfidgemisch wurde bei höherer Temperatur kleinen Mengen von Wasserstoff ausgesetzt. Nach Einstellung der Gleichgewichtslage wurde das sich nunmehr über dem Bodenkörper befindliche Gasgemisch von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff abgepumpt und analysiert. Aus der Menge des vom Wasserstoff aufgenommenen Schwefels ließ sich der Prozentsatz des noch im Bodenkörper verbliebenen berechnen. Nun erfolgte abermals die Reaktion einer bestimmten Menge Wasserstoffs mit dem Sulfid. Analyse des Endgases gestattete wiederum den Grad der Entschwefelung festzustellen. Diese diskontinuierliche Reduktion wurde solange fortgesetzt, bis im Bodenkörper kein reaktionsfähiger Schwefel mehr vorhanden war.

Es reagiert in all diesen Fällen natürlich nur der an das Schwermetall gebundene, nicht aber der im Erdalkalisulfid vorhandene Schwefel.

Die sich im Gleichgewicht einstellenden Konzentrationen an Schwefelwasserstoff wurden in Abhängigkeit von dem im Bodenkörper verbliebenen Schwefel in ein Koordinatennetz eingetragen. Die so entstandene Kurve lieferte die Möglichkeit, über die bei der Gleichgewichtseinstellung beteiligten Phasen und damit über eine etwa erfolgte Aktivierung etwas auszusagen.

Durch Rückschwefelung der schwefelfreien Bodenkörper mit reinem Schwefelwasserstoff konnte die Richtigkeit der bei der Reduktion beobachteten Gleichgewichtseinstellungen geprüft werden.

Die für diese Untersuchungen benutzte

Versuchsanordnung

schloß sich eng an die im Schenck'schen Laboratorium entwickelte Apparatur [3]) zur Erforschung ähnlicher Systeme an. Eine Uebersicht gibt die in **Abb. 1** gegebene schematische Darstellung.

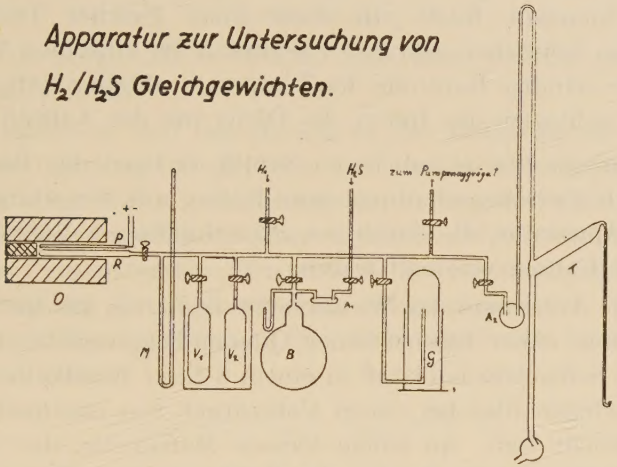

Abbildung 1

Ein elektrisch beheizter Ofen O nach Prof. Ubbelohde nimmt das aus Pythagorasmasse hergestellte Reaktionsrohr R auf. Dieses enthält in seinem hinteren Ende ein Schiffchen aus reinem Aluminiumoxyd, das mit dem zu untersuchenden Stoff angefüllt ist. Ueber ihm befindet sich ein Platin/Platin-Rhodium Thermoelement, dessen freie Drahtenden zu einem geeichten Millivoltmeter von Hartmann und Braun führen.

Der für die Beheizung nötige Strom wurde dem 220 V Gleichstromnetz unter Zwischenschaltung von Eisen-Wasserstoff-Widerständen entnommen. Diese glichen die immer vorhandenen Spannungsschwankungen so weit aus, daß bei der Hauptversuchstemperatur von 500° C die Temperaturschwankungen höchstens

---

[3]) R. Schenck, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. Bd. 164 (1929), 145.

± 5° betrugen, und jeden Tag mindestens 8 Stunden hindurch vollständige Temperaturkonstanz vorhanden war.

Ein massiver Tonblock, sowie mehrere nicht mitgezeichnete Füllstäbe sorgten für gleichmäßige Temperaturverteilung im Ofen. Durch geeignete Verschiebung dieser Wärmeregulatoren konnte erreicht werden, daß die Temperatur in einer Länge von 8 cm nahezu konstant blieb. In diese Zone gleicher Temperatur wurde das Schiffchen gebracht. Während der einzelnen Versuche fand eine ständige Kontrolle des Temperaturabfalles statt. Asbestpfropfen schlossen das Innere des Ofens von der Außenluft ab.

Ein mit Pizein gedichteter Schliff verband das Reaktionsrohr nach Zwischenschaltung eines Hahns mit den übrigen Teilen der Apparatur, die durch ein angeschmolzenes Röhrensystem zu einem Ganzen vereinigt waren.

Zur Aufnahme des Wasserstoffs diente ein in der zitierten Abhandlung näher beschriebener Quecksilbergasometer G, während der Schwefelwasserstoff in einem 3 Liter Rundkolben B aus starkwandigem Glas bei einem Ueberdruck von maximal 1 Atm. untergebracht war. An einem kleinen Manometer, das mit ihm in Verbindung stand, konnte die Größe des jeweiligen Druckes abgelesen werden. Das Gefäß A_1 war mit reinem Phosphorpentoxyd gefüllt, um das Gas absolut trocken zu halten. Das konnte unbedenklich geschehen, da, wie A. L. Roberts[4]) kürzlich wieder feststellte, ganz reines Phosphorphentoxyd mit Schwefelwasserstoff nicht reagiert. Der benutzte Schwefelwasserstoff mußte absolut trocken sein, da sonst eine Reaktion desselben mit dem im Manometer M und in der Töplerpumpe T vorhandenen Quecksilber zu befürchten war.

V_1 und V_2 sind 2 Gefäße mit genau ausgemessenem Volumen, die sich in einem mit Wasser gefüllten Thermostaten befinden. Mit ihrer Hilfe konnten genau bestimmte Mengen Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff in das Reaktionsrohr gegeben werden. Das geschah wie folgt:

---

[4]) A. L. Roberts, Journ. Am. Chem. Soc. 53, (1931) 1810.

Zunächst wurde das Volumen des zwischen den einzelnen Teilen der Apparatur befindlichen toten Raums ermittelt, indem man ein etwa in V_1 befindliches Gas von dem bestimmten Drucke p_1 in den evakuierten Raum V_t strömen ließ und den dabei sich einstellenden Druck p_2 mit Hilfe des Manometers M feststellte. Die Beziehung

$$p_1 \cdot p_1 = p_2 \ (v_1 + v_t)$$

gibt uns, da p_1, p_2 und v_1 bekannt sind, ohne weiteres den Wert für den toten Raum v_t.

Handelte es sich nun darum, in das Reaktionsrohr R eine bestimmte Gasmenge einzufüllen, so wurde R evakuiert, der Hahn vor dem Rohre geschlossen, ein Volumgefäß und der tote Raum mit dem betreffenden Gase angefüllt. Wenn man nun den Hahn am Pythagorasrohr öffnete, sank der vorher beispielsweise an M gemessene Druck p auf einen anderen Wert p'. Die vom Reaktionsgefäß aufgenommene Gasmenge ergibt sich als Differenz zweier Volumina:

$$V = \frac{p}{760} (v + v_t) - \frac{p'}{760} (v + v_t)$$

Um sie auf 0° zu reduzieren, multiplizieren wir diesen Ausdruck mit dem Faktor $\frac{1}{1 + \alpha_t}$. t ist die Temperatur des Thermostaten, in dem sich das Volumgefäß befindet. Also

$$V = \frac{1}{760 (1 + \alpha_t)} \left[p (v + v_t) - p' (v + v_t) \right]$$

Für genaue Messungen muß man noch den Umstand berücksichtigen, daß das Quecksilber bei den verschiedenen Drucken im Manometer M eine wechselnde Höhe hat. Der tote Raum muß also in jedem Fall eine aus dem Durchmesser des Manometerrohrs und dem abgelesenen Druck leicht zu errechnende Korrektur erhalten.

Die Apparatur konnte durch ein Pumpenaggregat, das aus einer Quecksilberdampfstrahlpumpe und einer Oelkapselpumpe bestand, vollständig evakuiert werden. Ob Hochvakum erreicht war, erkannte man daran, daß mit der Töplerpumpe T kein Gas

mehr entzogen werden konnte. Mit der Töplerpumpe, der ein mit Phosphorpentoxyd gefültes Gefäß A_2 vorgeschaltet war, wurde ferner der Apparatur das zur Analyse benötigte Gas entnommen.

Der zu den Entschwefelungsversuchen gebrauchte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse 25%iger Kalilauge an Nickelelektroden bei 20 V Klemmspannung gewonnen. Ueberleiten über metallisches Kupfer, das auf 300—400° erhitzt war, befreite ihn von Spuren Sauerstoffs. Er wurde dann mit konz. Kalilauge gewaschen, über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd getrocknet und im Quecksilbergasometer aufbewahrt. Eine Analyse ergab einen Reinheitsgrad von nahezu 100 %.

Reiner Schwefelwasserstoff wurde durch Zersetzung von Calciumsulfid mit Magnesiumchlorid und Wasser bei höherer Temperatur bereitet. Aus Magnesiumchlorid und Wasser entsteht beim Erhitzen Salzsäure. Diese wirkt auf das Calciumsulfid unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein. Das Gas enthält als Verunreinigungen hauptsächlich Wasserdampf, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Um es davon zu befreien, wurde es zunächst über chemisch reines Calciumchlorid geführt und dann in einer Gastasche, die mit einer Mischung von Toluol und festem Kohlendioxyd gekühlt war, verflüssigt. Der bei der nun folgenden fraktionierten Destillation des flüssigen Schwefelwasserstoffs erhaltene mittlere Anteil diente zur Füllung des Ballons B in der Apparatur. Mehrere Analysen verschafften einen Ueberblick über die Reinheit des Gases.

Durch Verschmelzen der einzelnen apparativen Bestandteile war bei der Herstellung beider Gase Gewähr für absolute Dichtigkeit gegeben.

Die analytische Bestimmung

des nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes dem Reaktionsrohr entnommenen Gasgemisches von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff erfolgte nach der schon von L. Bierner[5]) verwen-

[5]) L. Bierner, Dissertation Münster 1931.

deten Methode. Die Anordnung entspricht der in Treadwells[6]) Lehrbuch gezeichneten nur mit dem Unterschiede, daß keine Gummiverbindungen zur Verwendung kamen, sondern auch hier die Teile der Apparatur durch angeschmolzene Capillarrohre zu einem Ganzen vereinigt waren.

Das Gas wurde zunächst in eine mit Druck- und Temperaturkorrektion versehene Hempelbürette gebracht, gemessen und dann in eine 2 Kugelpipette gedrückt, die mit bei Zimmertemperatur gesättigter Kalilauge gefüllt war. Nach Absorption des Schwefelwasserstoffs erfolgte in der Bürette die volumetrische Bestimmung des Restgases. Bürette und der mit der Bürette in Verbindung stehende Raum des Ausgleichsmanometers waren vor Beginn der Analyse nicht, wie Treadwell vorschreibt, ganz mit Quecksilber gefüllt, sondern enthielten eine bekannte Menge Wasserstoff, die von den später gemessenen Gasvolumina in Abzug gebracht werden mußte. Bezeichnen wir dieses Volumen mit v_3 und die vor und nach der Absorption gemessenen mit v_1 und v_2, so errechnet sich der Wasserstoffgehalt des Gemisches in Volumprozenten aus der Formel:

$$\% H_2 = \frac{v_1 - v_2}{v_2 - v_3} \cdot 100$$

Der Gehalt an Schwefelwasserstoff ergab sich durch Bildung der Differenz von 100. Die Wasserdampftension der Kalilauge brauchte bei diesem Verfahren nicht berücksichtigt werden, da nach Bunsen schon der Dampfdruck einer 50%igen Kalilauge vernachlässigt werden kann.

Eine Schwierigkeit bestand allerdings noch. Je mehr Schwefelwasserstoff die Kalilauge absorbierte, desto geringer wurde ihr Gehalt an Kaliumhydroxyd. Da Lösungen von Kaliumsulfid, das sich hier bildet, einen wesentlich höheren Dampfdruck besitzen, mußte mit steigender Anzahl der Analysen eine immer größer werdende Ungenauigkeit in den Ergebnissen eintreten. Um diesen Mißstand zu beseitigen, wurde in die Absorptionspipette

---

[6]) F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. 2. 11 Aufl. 1927, S. 645.

eine bei Zimmertemperatur übersättigte Lösung von Kaliumhydroxyd eingebracht, die sich durch Erhitzen konzentrierter Kalilauge mit überschüssigem Aetzkali bis zur Lösung desselben und nachheriges Abkühlen bequem erhalten ließ. Durch Heben und Senken des mit der Pipette in Verbindung stehenden Quecksilberniveaugefäßes wurde dann das überschüssige Kaliumhydroxyd zum Auskristallisieren gebracht. Nunmehr war natürlich der Dampfdruck der Absorptionsflüssigkeit konstant, solange sich noch fester Bodenkörper in ihr befand. Störende Einflüsse waren von dieser Seite aus nicht mehr zu erwarten.

Die Genauigkeit der Analysen, die übrigens 0,3—0,4 % betrug, wurde aber durch einen anderen Umstand beeinträchtigt.

Wie schon früher erwähnt, ist Schwefelwasserstoff nur trockenem Quecksilber gegenüber beständig. Schon geringste Spuren Feuchtigkeit genügen, um die Bildung schwarzen Quecksilbersulfids zu veranlassen. Das in der Gasanalysenapparatur befindliche Quecksilber ist aber an seiner Oberfläche nie ganz trocken, da es mit Luft besonders in der bei dieser Anordnung vorhandenen pneumatischen Wanne ständig in Berührung steht. Eine Einwirkung konnte an der Bildung wenn auch geringer Mengen Quecksilbersulfids festgestellt werden. Es wurde daher nach Entnahme der Gasproben immer so schnell wie möglich analysiert, da längeres Stehen der Gase über Quecksilber, wie auch zahlenmäßig beobachtet werden konnte, die Konzentration des Schwefelwasserstoffs im Gemisch herabsetzte.

Herstellung der Präparate.

In den weiterhin beschriebenen Versuchen wurden folgende Präparate verwendet:

Bi_2S_3; $Bi_2S_3 + nBeO$; $Bi_2S_3 + n\,CaS$;
$Bi_2S_3 + n\,SrS$; $Bi_2S_3 + n\,BaS$.

Wismutsulfid.

Bei der Darstellung reinen Wismutsulfids diente Merck'sches „Bismutum subnitricum p. A." als Ausgangsprodukt. Es wurde unter Benutzung der Angaben von A. Classen[7]) durch anfänglich vorsichtiges, später immer intensiveres Erhitzen in Wismutoxyd überführt, das dann nach dem Verfahren von K. Jellinek und J. Zakowski[8]) reines Wismutsulfid lieferte: In die salzsaure Lösung des Oxyds wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, das gebildete Wismutsulfid abfiltriert, gewaschen, getrocknet und dann bei 300°, um etwa vorhandenes Oxychlorid zu entfernen, in Kohlendioxyd und endlich bei 500° mehrere Stunden lang in einem Schwefelwasserstoffstrom erhitzt. Das Wismutsulfid resultierte dabei als graues, feinkristallines Pulver mit einem Wismutgehalt von durchschnittlich 80,90 %, während die Theorie 81,32 % verlangt. Die Wismutbestimmungen in diesen, wie in den folgenden Präparaten wurden ausschließlich nach der ausgezeichneten Methode von R. Strebinger[9]) gemacht, der die Unlöslichkeit des Wismutoxyjodids zum quantitativen Nachweis dieses Metalls benutzt.

---

[7]) A. Classen, Ber. 23 (1890) 950.

[8]) K. Jellinek und J. Zakowski, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. 142 (1925) 31.

[9]) R. Strebinger, An. Chem. Fres. 72, (1927) 422.

Wismutsulfid + Berylliumoxyd.

Die Herstellung der Berylliumoxyd enthaltenden Präparate erfolgte in Analogie zur Anfertigung der von R. Schenck[10]) bei der Untersuchung von Oxydationsgleichgewichten gebrauchten Bodenkörper.

Lösungen von Wismutnitrat und Berylliumnitrat wurden in einem der Zusammensetzung des Bodenkörpers entsprechenden Verhältnis gemischt und dann in einer Platinschale zunächst auf dem Wasserbade, dann im Luftbade zur Trockne eingedampft. Langsame Steigerung der Temperatur bis zur Rotglut bewirkte dann den Zerfall der Nitrate; man erhielt eine innige Mischung von Wismutoxyd mit Berylliumoxyd. Eine nun bei 500° vor sich gehende Behandlung dieses Gemisches mit reinem Schwefelwasserstoff hatte den Uebergang des Wismutoxyds in Wismutsulfid zur Folge, während das Berylliumoxyd unverändert als Träger des Schwermetallsulfids erhalten blieb.

Wismutsulfid + Erdalkalisulfid.

Für die der eigentlichen Untersuchung zugrundeliegenden Präparate von Wismutsulfid + Erdalkalisulfid ließ sich eine ähnliche Methode leider nicht anwenden. Setzt man ein Gemisch von Oxyden dieser Metalle bei 500° der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus, so wird nur das Wismut geschwefelt, während die Erdalkalioxyde unverändert bleiben. Der Anwendung höherer Temperaturen, etwa 1000—1100°, wie sie zur Ueberführung der Erdalkalioxyde in die Sulfide erforderlich sind, steht aber die Flüchtigkeit des Wismuts entgegen. So blieb in diesem Falle nichts anderes übrig, als die Bodenkörper durch mechanisches Vermengen der Komponenten herzustellen.

Die Erdalkalisulfide wurden nach einer von E. Schöne[11]) angegebenen Methode durch Ueberleiten eines mit Schwefel-

---

[10]) R. Schenck, H. Franz und H. Willeke, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. 182, (1929) 2 ff.

[11]) E. Schöne, Poggendorfs Ann. 112, (1861), 194.

kohlenstoff beladenen Kohlendioxydstroms über die in einem Aluminiumoxydschiffchen befindlichen Erdalkalicarbonate bei ca. 1100° gebildet. Durch ständige Beobachtung der Gewichtsabnahme konnte der Gang der Schwefelung bis zur Beendigung der Reaktion kontrolliert werden. Es entstand auf diese Weise ein rein weißes Calciumsulfid und ein gelblich gefärbtes Strontium- und Bariumsulfid. Alle Sulfide lösten sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff klar auf. Polysulfide oder mechanisch beigemengter Schwefel waren also nicht vorhanden.

Die Mischungen der Erdalkalisulfide mit dem Wismutsulfid wurden durch halbstündiges Verreiben der Komponenten im Achatmörser hergestellt. Um das Erdalkalisulfid dabei vor der Einwirkung von Feuchtigkeit zu schützen, ging diese Operation in mit Phosphorpentoxyd getrockneter Luft vor sich.

Durchführung der Abbauversuche

Allgemeines.

Der Beginn der einzelnen Versuchsreihen war immer gleich. Das Aluminiumoxydschiffchen erhielt eine so große Menge des jeweils zu untersuchenden Präparats, daß 0,3—0,4 g reaktionsfähiges Schwermetallsulfid vorhanden war. Nach dem Einbau wurde zunächst das Reaktionsrohr durch Evakuieren auf Dichtigkeit geprüft. Wenn das Vakuum sich 24 Stunden auf der gleichen Höhe gehalten hatte, wurde angeheizt und Schwefelwasserstoff aufgegeben. Dieser blieb mehrere Tage bei der Versuchstemperatur über dem Bodenkörper stehen, um etwa noch vorhandene Spuren reinen Schwermetalls in das Sulfid zu überführen. Danach begann der isotherme Abbau. Um den Verlauf der einzelnen Kurven gut zu bestimmen, wurde mitunter nicht reiner Wasserstoff, sondern ein Mischgas von bekanntem Schwefelwasserstoff- und Wasserstoffgehalt zur Reduktion verwendet. Auch dienten solche Gemische häufig an Stelle reinen Schwefelwasserstoffs zur Rückschwefelung des Bodenkörpers. Als Versuchstemperatur erschien 500° C. am geeignetsten, weil bei dieser Temperatur der Dampfdruck des metallischen Wismuts noch nicht so groß ist, daß während der Dauer einer Versuchsreihe wesentliche Veränderungen im Wismutgehalt des Bodenkörpers eintreten.

Wie durchgeführte Messungen ergaben, genügten 3 Tage vollauf zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes.

Um die Zuverlässigkeit der benutzten Methode zu prüfen und um exakte Vergleichszahlen zu erhalten, wurde zunächst reines Wismutsulfid dem isothermen Abbau und Aufbau unterworfen.

Reines Wismutsulfid.

Die Gleichgewichtsverhältnisse im reinen Sytem Bi-S-H sind schon von mehreren Forschern untersucht worden. H. Pélabon[12]) bediente sich einer statischen Methode. Er ließ Wismutsulfid mit Wasserstoff längere Zeit im geschlossenen Rohr bei der Versuchstemperatur in Berührung. Dann entfernte er das Reaktionsgefäß aus dem Ofen und kühlte es durch schnelles Herumwirbeln auf Zimmertemperatur ab. Eine Analyse des Gasgemisches ergab die Gleichgewichtskonstante. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß beim Abkühlen die Gasphase mit dem Bodenkörper ständig in Berührung bleibt. Dadurch ist die Möglichkeit zur Veränderung der im Gleichgewichtszustand vorhandenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen gegeben.

K. Jellinek und J. Zakowski,[13]) ferner E. V. Britzke und A. F. Kapustinsky[14]) untersuchten dasselbe System, um die Affinität des Wismuts gegenüber Schwefel zu bestimmen, nach einem prinzipiell gleichen dynamischen Verfahren. Wasserstoff wurde in ständigem Strom mit verschiedenen Geschwindigkeiten über das auf hohe Temperaturen erhitzte Wismutsulfid geleitet und belud sich dabei mit wechselnden Mengen Schwefels. Durch graphische Extrapolation auf die Geschwindigkeit O ermittelte man das für die betreffende Temperatur charakteristische Verhältnis: $K = \frac{v H_2S}{v H_2}$.

Die Werte aller Forscher weichen stark von einander ab. Das soll später noch an einzelnen Beispielen gezeigt werden.

Die Vorzüge der dynamischen Arbeitsweise liegen in dem Vorhandensein größerer Gasmengen, die eine genauere Analyse, als es bei der statischen Anordnung möglich ist, gewährleisten.

---

[12]) H. Pélabon, Ann. Chim. Phys. 25. (1902), 424 ff.

[13]) K. Jellinek u. J. Zakowski, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 142, (1925) 1 ff.

[14]) E. V. Britzke u. A. F. Kapustinsky, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 194, (1930) 323.

Ihr Nachteil liegt in der Unsicherheit der graphischen Extrapolation.

Wie aus der Beschreibung unserer Versuchsanordnung hervorgeht, handelt es sich bei dem dieser Arbeit zugrundeliegenden Verfahren um eine statische Methode. Sie hat vor der Pélabons den Vorzug, daß die im Gleichgewichtszustand sich über dem Bodenkörper befindende Gasmischung in Sekunden abgesaugt und auf Zimmertemperatur abgekühlt werden kann. Dadurch wird ein augenblickliches „Einfrieren" des Gleichgewichtes erreicht. Durch Entnahme kleiner Gasproben zu verschiedenen Zeiten kann dann noch mit absoluter Sicherheit festgestellt werden, ob tatsächlich ein chemisches Gleichgewicht vorliegt.

Die Versuchsergebnisse im zuschlaglosen System sind in **Zahlentafel 1a, b, c,** S. 21 vereinigt.

Die unter „H_2S-Gehalt des Endgases" angeführten Werte sind, falls die aufgegebene Gasmenge mehr als 12 ccm beträgt, stets Mittelwerte aus 2 Einzelanalysen. Den Verlauf der Schwefelentziehung veranschaulicht **Abbildung 2,** S. 22.

Ueber die Art der Bodenphasen, die dem in Abb. 2 wiedergegebenen Diagramm zugrundeliegen, erfahren wir Näheres durch die Untersuchungen, die W. Aten[15]) und H. Pélabon[16]) über das System Bi-S gemacht haben. Längs der Horizontalen liegen als Bodenphasen festes Wismutsulfid und an Wismutsulfid gesättigtes flüssiges Wismut vor. Das System ist also, da es sich aus 3 Phasen: fest, flüssig, gasförmig und 3 Komponenten: Bi, S, H zusammensetzt, nach der Phasenregel von Gibbs

$$P + F = K + 2$$

divariant. Wenn wir also eine bestimmte Temperatur festlegen, ist das Verhältnis $\frac{vH_2S}{vH_2}$ in weiten Grenzen konstant. Sobald

---

[15]) W. Aten, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. 47, (1905) 386.

[16]) H. Pélabon, Ann. Chim. Phys. (8) 17, (1909) 526 ff.

Zahlentafel 1

Entschwefelung von reinem Wismutsulfid bei 507° C.

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	Einwirkung Stunden	H_2S-Gehalt des Endgases Vol. %	Ges.menge d. entz. S in mg	Rest % S im Bodenkörper	$k = \frac{v H_2S}{V H_2}$
			a) Einwaage: 0,5159 g			
1	16,62	94	77,53	18,42	15,70	3,45
2	17,32	70	77,60	37,60	12,31	3,47
3	18,00	71	78,10	57,73	8,46	3,57
4	20,05	70	77,97	78,09	4,21	3,54
5	8,36	93	61,84	83,10	3,10	
6	11,63	144	29,06	87,92	2,01	
7	13,30	172	4,60	88,80	1,80	
8	62,57	70	0,00	88,80	1,80	
			b) Einwaage: 0,5138 g			
1	15,67	77	76,43	17,13	15,91	3,24
2	15,64	95	77,89	34,56	12,85	3,52
3	15,72	88	77,80	52,07	9,54	3,50
4	41,77	72	58,26	86,98	2,14	
5*	21,18	63	50,86	87,96	1,92	
6	11,97	91	16,40	90,76	1,27	
7*	14,25	93	40,23	89,56	1,55	
8	14,20	70	8,12	91,20	1,17	
			c) Einwaage: 0,4344 g			
1	26,90	61	77,75	29,90	12,71	3,49
2	20,74	49	76,15	52,49	7,54	3,19
3	7,98	66	77,46	61,34	5,35	3,44
4	5,55	92	64,04	66,40	4,04	
5	4,40	68	54,08	69,82	3,14	
6	4,33	94	37,20	73,47	2,16	
7	6,25	66	19,22	75,18	1,70	
8	17,07	92	4,10	76,00	1,47	
9	11,66	91	0,68	76,30	1,39	

*) in Nr. 5 und 7 gelangte ein Mischgas mit 46,10 % H_2S zur Anwendung.

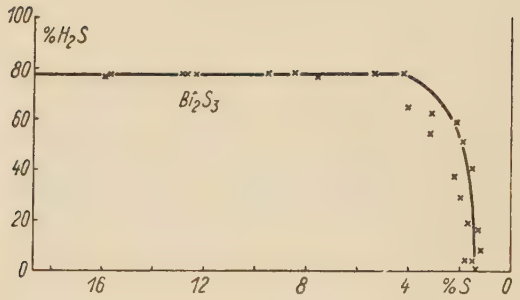

Abbildung 2

der Schwefelgehalt aber 4 % (Aten findet in seinem Zustandsdiagramm bei 507° 15 Atom% = 2,8 Gew.%) unterschreitet, tritt eine Veränderung in den Bodenphasen ein: es liegt jetzt nur noch eine an Schwefel ungesättigte, flüssige, homogene Bodenphase vor. Das System ist jetzt trivariant. Das bedeutet: Wenn wir über die Temperatur verfügen, haben noch Druck und Konzentration des Schwefels im Bodenkörper einen Freiheitsgrad. Oder mit anderen Worten: Das in der Gasatmosphäre vorhandene Verhältnis $\frac{vH_2S}{vH_2}$ ist von der Konzentration des Schwefels im Bodenkörper abhängig.

Eins ist in Abb. 2 auffällig. Alle drei, dort wiedergegebenen Kurven endigen nicht, wie erwartet werden sollte, im Punkte 0 % S, sondern bei etwa 1,5 %. Auch zeigen sich im Verlauf des schrägen Kurvenabschnitts unter den Versuchsreihen starke Differenzen. Dieses ist wahrscheinlich durch die Annahme zu deuten, daß in den Zeiten zwischen Gasentnahme und Gasaufgabe, in denen das Reaktionsrohr unter Hochvakum stand, freier Schwefel aus dem Bodenkörper abgegeben wurde, der sich an den kälteren Teilen des Rohres absetzte. Durch die immer etwas veränderte Arbeitsweise würde dann zwanglos das Zustandekommen der verschiedenen Punktreihen zu erklären sein. Pélabon, der bereits ähnliche Kurven aufstellte, hatte mit diesen Schwierigkeiten nicht zu kämpfen, da er für jeden Punkt ein neues, analysiertes

Gemisch wechselnder Mengen Wismut und Schwefel der Reduktion unterwarf.

Wismutsulfid + Berylliumoxyd.

Um aber diese Fragen klar zu stellen, wurde nach der im präparativen Teil angegebenen Methode Wismutsulfid auf verschiedenen Mengen von Berylliumoxyd niedergeschlagen. Durch die dadurch geschaffene große Oberfläche wurde den reagierenden Gasen der Zutritt sehr erleichtert und die Möglichkeit zur Abgabe freien Schwefels erhöht. Komplikationen, die durch Bildung von Mischkristallen zwischen Wismutsulfid und Berylliumoxyd eintreten könnten, waren wegen der kristallographisch ganz verschiedenen Natur dieser Verbindungen nicht zu befürchten.

Die Präparate hatten die angenäherte Zusammensetzung Bi_2S_3 + 10 BeO und Bi_2S_3 + 40 BeO.

Die Ergebnisse der Entschwefelung zeigen die **Tabellen 2a und 2b.** **Abbildung 3a** bringt die entsprechenden Diagramme.

Zahlentafel 2

Entschwefelung von berylliumoxydhaltigem Wismutsulfid bei 507° C.

a) Bi_2S_3 + 10 BeO; Einwaage: 0,3579 g Bi_2S_3

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	mit % H_2S	Einwirkung Stunden	H_2S-Gehalt des Endgases Vol. %	Ges. menge d. entz. S. in mg	Rest % S im Boden-Körper	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$
1	43,79	0,0	71	76,85	48,10	6,09	3,32
2	12,79	46,10	92	76,79	53,73	4,35	3,31
3	6,77	43,28	65	73,34	56 63	3,43	
4	9,05	43,28	93	63,93	59,29	2,57	
5	53,50	0,0	66	5,50	63,53	1,16	
	b) Bi_2S_3 + 40 BeO; Einwaage: 0,3939 g Bi_2S_3						
1	51,12	0,0	65	75,75	55,38	5,41	
2	7,90	43,28	72	68,34	58,21	4,61	
3	17,94	43,28	72	56,48	61,60	3,64	
4	34,39	0,0	70	11,47	67,23	1,86	

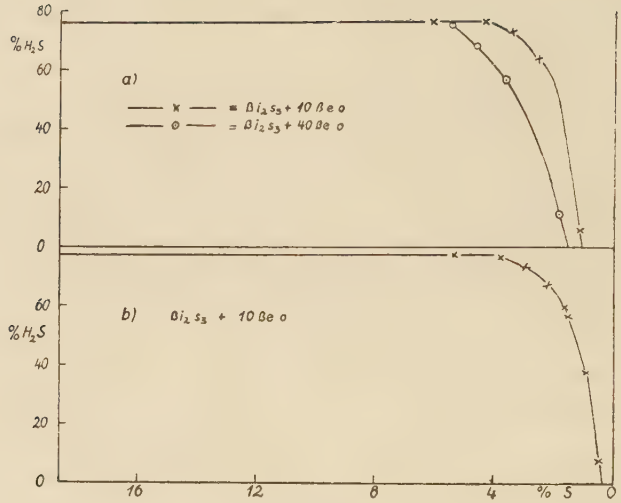

Abbildung 3

Ein Vergleich mit denen des reinen Wismutsulfids zeigt die vollständige Uebereinstimmung. Aus dem Verlauf der Kurven ist zu ersehen, daß in dem System mit der größeren wirksamen Oberfläche Bi_2S_3 + 40 BeO die Reduktion bei einer scheinbar höheren Schwefelkonzentration beendet ist als im anderen. Die Annahme, daß in den Versuchspausen Schwefel verdampft, scheint also begründet zu sein. Das bestätigt auch der weiter unten angeführte **Versuch 6.**

Den durch die vorzeitige Schwefelabgabe entstandenen Fehler hätte man dadurch vermeiden können, daß man die Lage der Reaktionsisothermen durch Aufbau von der Wismutseite her ermittelte. Doch schien es zweckmäßig, die Gleichgewichtseinstellungen durch fraktionierte Entschwefelung zu bestimmen, um beim späteren Aufbau zugleich einen Einblick in die bei der Versuchstemperatur vorhandenen Flüchtigkeit des metallischen Wismuts zu gewinnen.

Bei dem **Zahlentafel 3** S. 25 zugrundeliegenden Versuch wurde soviel Wasserstoff aufgegeben, daß im ersten Reduktions-

abschnitt dem Bodenkörper fast der ganze Schwefel entzogen wurde. Auf diese Weise gelang es, die Abbaukurve bis nahezu an den Punkt 0 % S heranzuführen. Durch Rückschwefelung mit Mischgas bezw. reinem Schwefelwasserstoff konnten die übrigen wichtigen Punkte des Schaubildes ermittelt werden. Man sieht (Abb. 3b), daß die Punktreihe, die dem Aufbau entspricht, gegenüber der des Abbaus um ein Geringes nach rechts verschoben ist. Darin zeigt sich die Flüchtigkeit des metallischen Wismuts, die aber im Verhältnis zu den sonstigen Versuchsfehlern nicht besonders stark ins Gewicht fällt. Zu Beginn des Aufbaus liegt nicht mehr die Wismutmenge vor, die ursprünglich als Sulfid vorhanden war. Diese Erscheinung ist auch an den späteren Kurven festzustellen.

Zahlentafel 3

Isothermer Ab- und Aufbau von Bi_2S_3 + 10 BeO bei 507° C.
Einwaage: 0,3719 g Bi_2S_3

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	Aufgegebenes Gas mit % H_2S	Einwirkung Stunden	H_2S-Gehalt des Endgases Vol. %	Ges. menge d. entz. S. in mg	Rest % S im Bodenkörper	$k = \frac{v H_2S}{v H_2}$
1	80,35	0,0	72	56,47	64,82	1,55	
2	33,00	0,0	72	7,25	68,23	0,44	
3	16,34	43,28	71	37,35	66,86	0.89	
4	7,87	80,93	95	59,95	64,49	1,66	
5	8,53	80,93	79	67,14	62,81	2,19	
6	23,79	80,93	66	73,32	60,23	3,00	
7	7,72	100.0	73	76,68	57,65	3,80	
8	16,10	100,0	92	77,52	52.48	5,35	

Das in **Abbildung 3b** S. 24 gezeichnete Diagramm gibt somit nach dem vorhin Gesagten den richtigen Verlauf der Entschwefelung beim Wismut wieder. Es ist zu dem von P é l a b o n bei 440° bestimmten analog und kann beim Vergleich mit den nunmehr beschriebenen Systemen mit Zuschlägen von Erdalkalisulfiden zugrundegelegt werden.

Wismutsulfid + Calciumsulfid.

Die Ergebnisse von Untersuchungen an einem Bodenkörper von der angenäherten Zusammensetzung Bi_2S_3 + 20 CaS geben die Zahlentafeln 4a, b, c auf Seite 26, 27 wieder. Die entsprechende graphische Darstellung zeigt die obere Kurve von **Abbildung 4.** Zwischen den Resultaten der einzelnen Versuchsreihen herrscht gute Uebereinstimmung. Gegenüber der Kurve des reinen Wismutsulfids finden nur geringfügige Abweichungen statt. Eine Er-

Zahlentafel 4

Entschwefelung von Wismutsulfid mit Zuschlägen von Calciumsulfid bei 507° C.

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	mit % H_2S	Einwirkung Stunden	H_2S-Gehalt des Endgases Vol. %	Ges.menge d. entz. S in mg	Rest % S im Bodenkörper	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$
	a) Bi_2S_3 + 19,82 CaS; Einwaage: 0,3799 g Bi_2S_3						
1	13,52	0,0	94	76,68	14,82	15,41	3,29
2	13,62	0,0	69	77,12	29,84	11,79	3,37
3	13,42	0,0	71	77,24	44,65	7,89	3.40
4	10,77	0,0	69	77,60	56,59	4,49	3,47
5	8,40	0,0	93	66,00	64,52	2,08	
6	8,24	0,0	144	37,80	68,98	0,68	
7	7,81	0,0	166	9,80	70,06	0,33	
8	19,87	0.0	70	0,85	70,33	0,25	
	b) Bi_2S_3 + 19,82 CaS; Einwaage: 0,4018 g Bi_2S_3						
1	15.61	0,0	74	77,41	17,28	15,05	3,43
2	16,19	0,0	70	77.86	35,30	10,88	3,52
3	17,78	0,0	86	76,80	54,81	5,87	
4	25,53	46,10	63	67,93	62,79	3,65	
5	22,75	46,10	91	62,37	68,08	2,13	
6	22,88	46,10	92	55,28	71,09	1,24	
7	26,75	46,10	69	48,78	72,07	0,94	
8	8,42	0,0	79	17,30	74,15	0,31	
9	7,31	0,0	94	4,65	74,63	0,17	

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	mit $\%H_2H$	Einwirkung Stunden	H_2S-Gehalt des Endgases Vol. %	Ges.mengе d. entz. S in mg	Rest % S im Bodenkörpez	$k = \frac{v\,H_2S}{vH_2}$
	c) Bi_2S_3 + 19,63 CaS: Einwaage: 0,2016 g Bi_2S_3						
1	24,98	0,0	72	76,71	27,39	5,93	3,29
2	8,20	46,10	92	76,95	31,01	3,93	3,34
3	5,11	43,28	66	73,32	31,21	2.68	
4	6,96	43,28	94	61,22	34,99	1,64	
5	53,50	0,0	67	3,46	37,64	0,05	
6	36,16	43,28	90	40,11	36,90	0,50	
7	15,45	69,85	68	62,97	35,38	1,41	
8	16,77	82,66	72	73,08	33,09	2,75	
9	15,75	82,66	67	77,02	31,81	3,48	3,35
10	11,73	82,66	72	77,62	30,96	3,96	3,47

niedrigung der Schwefeltension, die auf Verbindungsbildung schließen ließe, ist nicht festzustellen. Das Calciumsulfid scheint hier also im wesentlichen, wie das Berylliumoxyd, als Träger des Schwermetallsulfids zu wirken. Bemerkenswert ist nur noch, daß die Kurve ziemlich exakt, wie es auch die Theorie verlangt, im Punkte 0 % S endigt, trotzdem die Versuche in derselben Weise wie beim reinen Wismut, also ohne jede Kunstgriffe durchgeführt wurden.

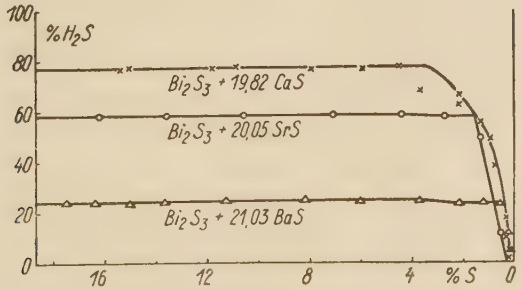

Abbildung 4

Ein gewisser Einfluß des Calciumsulfids scheint also doch vorzuliegen. Möglicherweise ist bei anderer Temperatur eine Verbindung von Wismutsulfid mit Calciumsulfid existenzfähig. Genaueres ließe sich hierüber durch eine thermische Analyse des System Bi-Ca-S in Erfahrung bringen. Auch kann man vielleicht annehmen, daß der in den Reaktionspausen vom Wismutsulfid abgegebene Schwefel zur Bildung eines Calciumlpolysulfids gebraucht wird, das mit fortschreitender Reaktion seinen überschüssigen Schwefel wieder an das Wismut zurückgibt.

Versuche mit Bodenkörpern von der Zusammensetzung **Bi_2S_3 + 40 CaS und Bi_2S_3 + 80 CaS** zeigten gegenüber den oben geschilderten keine Abweichung. Auch hier war, wie im System Bi_2S_3 + 20 CaS, weder Mischkristall- noch Verbindungsbildung zu beobachten.

Wismutsulfid + Bariumsulfid.

Eine ganz erhebliche Erniedrigung der Schwefeltension erfolgte bei der Reduktion der Präparate, welche Zuschläge von Bariumsulfid enthielten. Der Anteil des Schwefelwasserstoffs in der Gasphase sank von 77 auf 24 Vol. %, wie zuerst bei der Entschwefelung eines Bodenkörpers Bi_2S_3 + ca. 20 BaS **(Zahlentafel 5 S. 29 und Abbildung 4 S. 27)** beobachtet werden konnte. Der Verlauf der Kurve ist nur so zu erklären, daß tatsächlich zwischen den Komponenten der Bodenphase die erwartete Verbindungsbildung eingetreten ist. Längs der Horizontalen vollzieht sich die Entschwefelung eines Bodenkörpers von der Zusammensetzung $Bi_2S_3 \cdot nBaS$. Diese müßte bis zu einer Stelle gehen, die dem Abscissenpunkte 0 % S entspricht. Dann wäre ein senkrechter Abfall der Kurve zu erwarten, wenn nicht hier offenbar Verhältnisse mitspielten, die auch der Abbaukurve des reinen Wismutsulfids die charakteristische Gestalt geben. Die Entschwefelung geht auf der Horizontalen nur bis zum Punkte 0,5 % S vor sich. Dem sich nun anschließenden schrägen Teil liegt offenbar wieder in Metall gelöstes Bi_2S_3 zugrunde.

Eine Bildung von Mischkristallen zwischen der Wismutverbindung und reinem Bariumsulfid tritt, wie ebenfalls aus dieser und den folgenden graphischen Darstellungen zu entnehmen ist, nicht ein.

Zahlentafel 5

Isothermer Ab- und Aufbau von $Bi_2S_3 + 21{,}03$ BaS bei 507° C.
Einwaage: 0,4026 g Bi_2S_3

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	mit % H_2S	Einwirkung Stunden	H_2S-Gehalt d. Endgases Vol. %	Ges. menge d. entz. S. in mg	Rest % S im Bodenkörper	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$
1	16,30	0,0	62	24,39	5,68	17,54	0,322
2	15,79	0,0	55	23,85	11,02	16,42	0,313
3	18,31	0,0	66	23,81	17,30	15,05	0,312
4	16,90	0,0	92	24.66	23,26	13,73	0,327
5	28,95	0,0	68	24,90	33,56	11,32	0,332
6	36,06	0,0	92	24,50	46,18	8,18	0,324
7	23,58	0,0	65	24,08	54,29	6.03	0,317
8	24,20	0,0	92	24,40	62,73	3,70	0,323
9	16,42	0,0	93	23,17	68,16	2,13	0,301
10	9,38	0,0	70	23,60	71,32	1,21	0,309
11	6,57	0,0	64	23,10	73,50	0,55	0,300
12	6,68	0,0	99	11,35	74,57	0,23	
13	6,65	0.0	66	3,95	75,02	0,09	
14	6,77	46,10	96	27,56	73,16	0,66	
15	6,78	46,10	95	26,09	71,19	1,25	
16	16,16	0,0	74	14,80	74,61	0,22	
17	8,89	18,27	61	19,68	74,47	0,26	
18	21,14	0,0	96	2,36	75,15	0,05	
19	6,48	18,27	70	14,12	74,78	0,16	
20	7,88	18,27	97	17,06	74,64	0,21	

Um die genaue Zusammensetzung der in Versuch 5 gefundenen Verbindung zu ermitteln, wurde das Wismutsulfid in anderen Mischungsverhältnisen mit Bariumsulfid der fraktionierten Reduktion unterworfen. Wenn ihr die Formel $Ba_3[Bi_2S_6]$ zukam, mußte die Entschwefelung eines Gemisches $Bi_2S_3 + 2$ BaS das erkennen

lassen. Doch zeigten sich hier gegenüber der Reduktion des Bodenkörpers $Bi_2S_3 + 20\,BaS$ keine Unterschiede.

Erst Versuche mit einem Gemisch von der Zusammensetzung $3Bi_2S_3 + 2\,BaS$ gaben hier die gewünschte Erklärung **(Zahlentafel 6 und Abbildung 5).**

Zahlentafel 6

Isothermer Ab- und Aufbau von 3 Bi_2S_3 + 2,04 BaS bei 507° C.
Einwaage: 0,4280 g Bi_2S_3

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	mit % H_2S	Einwirkung Stunden	H_2S-Gehalt des Endgases Vol. %	Ges. menge d entz. S. in mg	Rest % S im Bodenkörper	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$
1	8,59	0,0	88	77,25	9,49	16,87	3,39
2	8,06	0,0	115	77,36	18,41	15,06	3,41
3	7,31	0,0	69	76,16	26,37	13,38	
4	9,25	0.0	95	57,50	33,96	11,70	
5	23,61	0,0	67	23,36	41,85	9,90	0,305
6	41,67	0,0	95	23,30	55,09	6,70	0,304
7	41,57	0,0	93	23,79	69,23	3,02	0,312
8	31,75	0,0	62	19,43	78,03	0,59	
9	9,22	0,0	70	4,83	78,66	0,41	
10	8,20	0.0	191	1,23	78,81	0,36	
11	9,36	23,96	71	19,81	78,25	0,52	
12	13,53	23,96	66	23,75	78,21	0,53	0,311
13	9,60	23,96	96	23,26	78,12	0,56	0,303
14	9,14	46,10	100	24,75	75,34	1,34	

Aus Abb. 5 sehen wir, daß die Schwefeltension, die für die Verbindung charakteristisch ist, erst dann erreicht wird, wenn das Verhältnis von Wismut und Bariumsulfid im Bodenkörper angenähert 1:1 ist. Daraus ergibt sich ohne Weiteres die Zusammensetzung des gesuchten Stoffes zu

$$Bi_2S_3 \cdot BaS \text{ oder } Ba[Bi_2S_4].$$

Diese Verbindung gehört zur Reihe der Thiobismutite, Salzen einer hypothetischen Säure $H_2Bi_2S_4$, die in Analogie zur wohlbekannten sulfantimonigen Säure $H_2Sb_2S_4$ zu setzen ist.

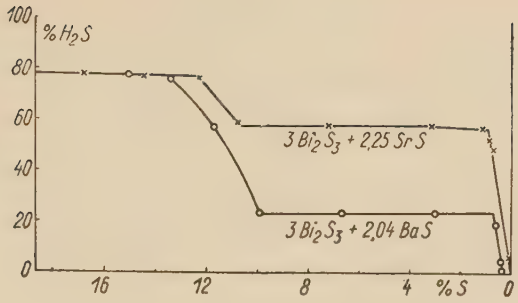

Abbildung 5

Salze dieser Schwefelwismutsäure kommen in der Natur vor z. B. als Emplektit, $Cu_2Bi_2S_4$ und Plenargyrit $Ag_2Bi_2S_4$. Künstlich wurde unter anderm durch Zusammenschmelzen der Komponenten $KBiS_2$ und $NaBiS_2$ von R. Schneider[17]) hergestellt. Die meisten Thiobismutite kristallisieren in demselben System wie Wismutsulfid, also rhombisch-dipyramidal.

Längs der oberen Horizontalen bestimmt, wie im zuschlaglosen System, festes Wismutsulfid und an Wismutsulfid und $Ba[Bi_2S_4]$ gesättigtes, flüssiges Wismut das Gleichgewicht. Die untere Horizontale veranschaulicht den Abbau festen Bariumthiobismutits, das neben an dieser Verbindung gesättigtem, flüssigem Wismut vorhanden ist. Den Schluß der Kurve bildet wie früher eine homogene, flüssige, ungesättigte Mischung von Wismut und Sulfid. Genaueres kann über die Art der Phasen erst ausgesagt werden, wenn durch die thermische Analyse die Existenzgrenzen der möglichen Bodenkörper bestimmt sind.

Wismutsulfid + Strontiumsulfid.

Ersetzt man in all diesen Versuchen das Barium durch Strontium, so kommt man zu durchaus analogen Ergebnissen. **(Zahlentafel 7 und Abbildung 5.)**

---

[17]) R. Schneider, Pogg. Ann. 136 (1869) 464; 138 (1869) 309.

Zahlentafel 7

Isothermer Ab, und Aufbau von $Bi_2S_3 + 20{,}05$ SrS bei 507° C.
Einwaage: 0,4393 g Bi_2S_3

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	mit %H_2H	Einwirkung Stunden	H_2S-Gehalt des Endgases Vol. %	Ges. menge d. entz. S in mg	Rest % S im Bodenkörper	$k = \frac{v H_2S}{v H_2}$
1	15,85	0,0	69	58,15	13,18	16,19	1,39
2	15,55	0,0	66	58,17	26,11	13,57	1,39
3	16,37	0,0	97	58,30	39,76	10 62	1,39
4	17,04	0,0	100	58,59	54,04	7,14	1,42
5	14,04	0,0	67	58.32	65,73	4,41	1,40
6	8,03	0.0	68	57,60	72,36	2,68	1,36
7	7,21	0,0	95	49,10	77,41	1,32	
8	17,00	0,0	70	10,77	79,95	0,62	
9	8,00	18,27	90	18,68	79,97	0,62	
10	7,50	46,10	139	40,23	79,34	0,79	
11	9,76	100.0	71	70,48	75,21	1,92	
12	9,44	100,0	95	57,73	69,53	3,42	1,37
13	16,33	100,0	65	57,47	59,58	5,95	1,35
14	15,85	100,0	94	57,63	49,98	8,27	1,36

Der Stellung des Strontiums im periodischen System entspricht es hier, daß die Schwefeltension des mit Strontiumsulfidzuschlägen versehenen Wismutsulfids höher ist als die der Bariumpräparate. Es bildet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$Sr[Bi_2S_4] \text{ oder } SrS \cdot Bi_2S_3$$

nach den in **Zahlentafel 8 und Abbildung 5** niedergelegten Ergebnissen.

Auf die Art der Bodenphasen näher einzugehen erübrigt sich, da hier genau dieselben Verhältnisse wie im System BaS—Bi_2S_3 herrschen.

Auf Versuche mit weiteren Erdalkalisulfiden wurde verzichtet, da nach den Erfahrungen beim Calciumsulfid wahrscheinlich Verbindungsbildung überhaupt nicht eintritt, oder aber die

Zahlentafel 8

Isothermer Ab- und Aufbau von $3\,Bi_2S_3 + 2{,}25\,SrS$ bei 507° C.
Einwaage: 0,4060 g Bi_2S_3

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	mit % H_2S	Einwirkung Stunden	H_2S Gehalt des Endgases Vol. %	Ges. menge d. entz. S. in mg	Rest % S im Bodenkörper	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$
1	8,28	0,0	91	78,05	9,24	16,81	3,37
2	9,93	0,0	157	77,14	20,19	14,45	
3	8,49	0,0	70	76,52	29,47	12,34	
4	7,50	0,0	96	59,16	35,83	10,84	
5	17,49	0,0	70	58,30	50,40	7,19	1,40
6	17,85	0,0	96	58,30	65,28	3.13	1,40
7	8,56	0,0	93	57,26	72,30	1,10	
8	9,48	46,10	64	52,32	73,13	0,85	
9	9,26	46,10	73	49,16	73,53	0,73	
10	24,02	0,0	119	6,59	75,80	0,05	
11	19,25	23,96	72	23,03	75,54	0,13	
12	18.68	46,10	67	42,95	74,71	0,38	
13	7,02	61,77	92	52,38	73,79	0,65	
14	4,92	61,77	100	55,46	73,35	0,78	

Versuchstemperatur oberhalb der Existenzgrenzen etwa möglicher Verbindungen liegt.

Wie bereits früher berichtet, wurde vor dem Beginn des isothermen Abbaus der einzelnen Bodenkörper 100%iger Schwefelwasserstoff in die bereits beschickten Reaktionsrohre gegeben. Eine Analyse des Gases nach mehrtägiger Einwirkung zeigte ein bei allen Bodenkörpern nahezu konstantes Verhältnis von 94% H_2S und 6% H_2. Es lag infolgedessen die Vermutung nahe, daß noch eine Gleichgewichtslage, die einem höheren Wismutsulfid entspricht, existiert.

Es wurden nun an den Praeparaten $Bi_2S_3 + 20$ BaS und $Bi_2S_3 + 20$ SrS Schwefelungsversuche unternommen, die in dieser Frage Klarheit schaffen sollten. Die Ergebnisse bringt **Zahlentafel 9.**

Zahlentafel 9

Schwefelungsversuche an Erdalkalisulfid-Wismutsulfid Komplexen bei 507°

Nr.	Aufgegebenes Gas ccm	mit %H^2S	Einwirkung Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases Vol. %	Ges. menge d. entz. S. in mg	Rest % S im Bodenkörper	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$
	a) Bi_2S_3 + 21,03 BaS; Einwaage: 0,2871 g Bi_2S_3						
1	16,14	100,0	92	93,21	— 1,58	19,14	
2	8,59	84,59	65	86,99	— 1,27	19,06	
3	36,02	100,0	95	93,52	— 4,61	20,00	
4	7,09	69,85	67	74,07	— 4,18	19,88	
	b) Bi_2S_3 + 20,05 SrS; Einwaage: 0,3607 g Bi_2S_3						
1	15,88	100,0	92	90,20	— 2,23	19,21	
2	7,73	84,59	65	87,72	— 1,88	19,13	
3	53,55	100,0	96	93,70	— 6,70	20,18	
4	6,60	69,85	67	76,30	— 6,09	20,05	

Durch Aufgabe reinen Schwefelwasserstoffs wurde die Gleichgewichtslage im dritten Versuch erreicht. Bis dahin nahm der Bodenkörper 6,90 mg Schwefel auf, wie man aus der aufgegebenen Gasmenge und den Analysendaten errechnen konnte. Bei dem nun folgenden Abbau mit Mischgas von 70% Schwefelwaserstoff und 30% Waserstoff stellte sich aber nicht, wie erwartet werden sollte, wenn es sich um ein echtes Gleichgewicht handelt, eine Konzentration von 94% H_2S sondern nur eine solche von 75% ein. Daraus ist zu schließen, daß der bei hoher Schwefelwaserstoffkonzentration vom Bodenkörper aufgenommene Schwefel nach dem Abpumpen des Gases fast vollständig wieder abgegeben wird. Tatsächlich konnte auch an den kälteren Stellen des Reaktionsrohres ein Anflug von Schwefel festgestellt werden.

Es ist natürlich durchaus möglich, daß sich hierbei für kurze Zeit eine Verbindung des Schwefels mit höherwertigem

Wismut gebildet hat, die Verwandtschaft des Wismuts mit Antimon und Arsen macht das glaubhaft, aber einen Beweis für deren Existenz liefern diese Versuche nicht.

Als Abschluß der Untersuchungen über die Aktivierungsmöglichkeiten im System Bi-S-H wurde die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $k = \frac{vH_2S}{vH_2}$ in einem Temperaturintervall von 450—700° vorgenommen. Unterhalb von 450° erfolgt die Einstellung der Gleichgewichtslagen sehr langsam. Oberhalb 700° sind die Werte infolge des stark vergrößerten Dampfdrucks des flüssigen Wismuts unsicher. Außerdem ist es bei hoher Temperatur immer schwieriger, innerhalb der durch das Zustandsdiagramm von Bi-S vorgeschriebenen Schwefelkonzentration im Bodenkörper zu bleiben, da der horizontale Teil der Abbaukurve immer kleiner und die Neigung zur Bildung homogener ungesättigter Bodenphasen immer größer wird. Die Einstellung der Gleichgewichte wurde von der Wasserstoff- wie von der Schwefelwasserstoffseite her erreicht. Eine Uebersicht über die erhaltenen Werte, die im allgemeinen das Mittel aus drei Einzelmessungen darstellen, gibt **Zahlentafel 10** und die zugehörige **Abbildung 6.**

Zahlentafel 10

Gleichgewichtskonstanten der untersuchten Systeme bei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Temp. °C.	Einstell-zeit. Stunden	% H_2S	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$	% H_2S	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$
	a) Bi_2S_3				b) $Bi_2S_3 + 19{,}63$ CaS	
1	456	96	69,23	2,25	70,06	2,34
2	507	72	77,49	3,44	77,21	3,39
3	556	48	82.88	4,85	83,45	5,04
4	606	12	87,26	6,85	87,36	6,91
5	656	4	91,35	10,54	91,37	10,61

Nr.	Temp. °C.	Einstell-zeit Stunde	% H_2S	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$	% H_2S	$k = \frac{vH_2S}{vH_2}$
	c) Bi_2S_3 + 20,05 SrS.				d) Bi_2S_3 + 21,03 BaS	
1	456	96	49,44	0,98	16,89	0,203
2	507	72	57,98	1,38	23,83	0,313
3	556	48	66,00	1,94	31,87	0,468
4	606	12	72,30	2,61	40,26	0,674
5	656	4	78,25	3,60	48,53	0,943
6	706	2	82,26	4,64	55,55	1,25

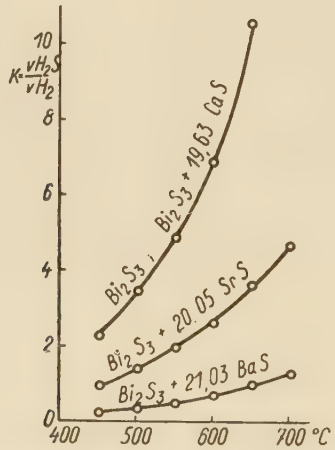

Abbildung 6

Für das reine Wismut ermöglicht **Zahlentafel 11** einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Forscher.

Wie man sieht, sind die in dieser Arbeit mitgeteilten Werte zum Teil wesentlich höher als die übrigen. Diese Tatsache ist um so wichtiger, als auf Grund der früheren, offenbar unsicheren Ergebnisse wichtige physikalisch-chemische Größen wie Dissociationswärme und Affinität berechnet wurden, welche also der Korrektur bedürfen.

Zahlentafel 11

Temp. in °C	Gleichgewichtskonstanten:			
	Pélabon	Jellinek und Zakowski	Britzke und Kapustinsky	eigg. Werte
414			0,29	
440	1,80			
456				2,25
507				3,44
510			1,90	
515		2,70		
556				4,85
606				6,85
609			6,00	
610	9,00			
656				10,54
723			7,60	

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit einer Aktivierung des Wismuts gegenüber Schwefel durch isothermen Abbau der Praeparate

$$Bi_2S_3 + \sim 20\,CaS;\quad Bi_2S_3 + \sim 20\,SrS;\quad Bi_2S_3 + \sim 20\,BaS$$

geprüft. Um exakte Vergleichszahlen zu bekommen, erfolgte in der gleichen Weise die fraktionierte Reduktion reinen Wismutsulfids.

2. Zuschläge von Strontium- und Bariumsulfid bewirkten eine Aktivierung des Schwermetalls gegenüber Schwefel. Es bilden sich dabei Verbindungen, die als die Thiobismutite $Sr[Bi_2S_4]$ und $Ba[Bi_2S_4]$ identifiziert wurden. Ein gleicher Einfluß des Calciumsulfids konnte nicht festgestellt werden.

3. Es wurden Versuche unternommen, die Bildungsmöglichkeiten eines höherwertigen Wismutsulfids zu prüfen, doch konnte ein eindeutiges Ergebnis hier nicht erzielt werden.

4. Ermittelung der Gleichgewichtskonstanten der Reduktionsreaktion des reinen Wismutsulfids und der gefundenen Verbindungen im Temperaturintervall von 450—700° C. Vergleich der Ergebnisse beim reinen Wismutsulfid mit denen anderer Forscher.

Zum Schlusse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck für die tatkräftige Förderung meiner Arbeit auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Lebenslauf.

Ich wurde am 14. April 1908 als Sohn des Lagerverwalters Heinrich Pardun und seiner Ehefrau Elisabeth Pardun geb. Kremer zu Münster geboren. 1914—1918 besuchte ich hier die Elementarschule, ging dann auf das Gymnasium Paulinum, das ich im Jahre 1927 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Meine Studienjahre verbrachte ich ausschließlich in Münster als Schüler der Herren Prof. Schenck, Ley, Ott, Fricke, G. C. Schmidt, Neder Benecke und Wegner. Im Jahre 1929 legte ich die erste und im Jahre 1930 die zweite Verbandsprüfung für Chemiker ab.